

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication :

(A n'utiliser que pour les
commandes de reproduction).

2 285 100

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

N° 75 28198

(54) Objet de parure.

(51) Classification internationale (Int. Cl.²). A 44 C 27/00; C 23 C 11/00.

(22) Date de dépôt 15 septembre 1975, à 14 h 50 mn.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée : *Demande de brevet déposée en Autriche le 20 septembre 1974,
n. A 7.597/74 au nom de la demanderesse.*

(41) Date de la mise à la disposition du
public de la demande B.O.P.I. — «Listes» n. 16 du 16-4-1976.

(71) Déposant : Société dite : METALLWERK PLANSEE AKTIENGESELLSCHAFT & CO. KG.,
résidant en Autriche.

(72) Invention de : Oskar Pacher et Wilfried Schintlmeister.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Pierre Cougouilles.

On sait déjà fabriquer des objets de parure en des matière métalliques ou non métalliques, et les garnir totalement ou partiellement de revêtements superficiels décoratifs. Pour que les objets de parure conservent longtemps un aspect attrayant, il faut 5 que ces revêtements décoratifs résistent aux éraflures et à la corrosion. Ces conditions sont remplies dans une forte mesure par de nombreuses matière dures. Mais ces revêtements en matière dure sont relativement fragiles, si bien qu'il se produit facilement des microfissures aux points de contact entre la matière de base 10 et le revêtement. Sous l'effet de ces microfissures, le revêtement de l'objet de parure peut, après un emploi assez long, se décoller partiellement ou bien donner un mauvais aspect à l'objet de parure par corrosion. Jusqu'ici, on croyait pouvoir éviter le risque de formation des microfissures en donnant au revêtement de matière 15 dure une épaisseur aussi faible que possible. Mais on est limité en ce qui concerne la minceur du revêtement, du fait qu'on ne peut plus polir des revêtements trop minces, sans dénuder partiellement la matière de base.

La présente invention concerne un objet de parure qui est 20 constitué par une pièce de base en une ou des matière métalliques ou non métalliques et un revêtement décoratif en matière dure, recouvrant totalement ou partiellement la pièce de base. Cette invention permet de déposer des revêtements décoratifs d'une épaisseur suffisante sur les objets, sans risque de formation de microfissures. Suivant cette invention, la matière de base est combinée 25 avec une matière de revêtement de façon à remplir les conditions suivantes dans une forte mesure :

- a) Bonne adhérence entre la matière de base et le revêtement;
- b) Excellente adaptation des propriétés élastiques et plastiques;
- c) Excellente adaptation des coefficients de dilatation thermique.

Dans les cas où ces conditions sont insuffisamment remplies, on prévoit des couches intermédiaires réalisant une transition 35 compensatrice entre les propriétés de la matière de base et la matière du revêtement.

En principe, on peut envisager pour le revêtement toutes les matière dures déjà connues, par exemple des carbures, nitrures, borures, siliciures, et oxydes des éléments des groupes III à VI 40 du système périodique, ainsi que leurs mélanges et leurs cristaux.

mixtes.

On envisage de préférence toutes les matières dures qui, par leur couleur, donnent à l'objet de parure un aspect décoratif particulièrement agréable. Mais des matières dures qui acquièrent par polissage un brillant métallique gris peuvent également être inté-

5 résantes dans certains cas. Il en est de même pour des matières dures non métalliques, par exemple Al_2O_3 . On donne ci-après une liste de matières dures colorées qui conviennent plus spécialement

	Nitrure de titane	jaune
	Nitrure de zirconium	jaune-clair
10	Nitrure de hafnium	jaune-brun
	Nitrure de vanadium	jaune-clair
	Carbure de tantale	brun-doré
	Carbure de niobium	brun-clair à violet
	Carbonitrure de titane	suivant composition rouge doré jusqu'à violet rougeâtre et à violet
15		suivant composition bronze à violet-rougeâtre
	Carbonitrure de zirconium	avec forte teneur en carbone, jusqu'à violet-clair
	Carbonitrure de niobium	avec forte teneur en azote jaune-clair
20	Carbonitrure de vanadium	violet
		vert azur
		violet-bleuâtre
		bleu
25	LaB ₆	noir
	LaB ₁₂	
	CeB ₆	
	GdB ₆	
	LaN et Cen	

Mais on peut envisager comme matières de revêtements des mélanges et cristaux mixtes de diverses matières dures, qui peuvent donner des effets colorés particuliers. Il en est ainsi par exemple pour un mélange de carbure de titane (20%), de nitrure de titane (60%) et de carbure de tantale (20%). Le revêtement peut également être constitué par plusieurs matières dures ayant des couleurs différentes.

30 Pour les zones superficielles, on peut employer aussi bien des matières dures sans aucune addition que des matières dures pouvant contenir jusqu'à 50% en volume d'un liant métallique tendre, ou d'un alliage métallique de liaison, par exemple fer, nickel, cobalt, cuivre, titane, chrome, molybdène, tungstène, ainsi

35

qu' leurs mélanges, etc. Des revêtements en matières dures de ce genre peuvent être polis jusqu'à être brillants, et conservant longtemps ce brillant parce qu'ils résistent très bien aux éraflures, à l'abrasion et que, dans de nombreux cas, ils résistent 5 particulièrement bien à la corrosion.

Pour les pièces de base, on prévoit également des matières à forte durété et à forte résistance mécanique, et l'on n'exige pas une durété aussi grande que pour le revêtement. Pour la pièce de base, on peut également très bien employer des matières métalliques, par exemple aciers à faible et forte teneur d'alliage, 10 fonte, métaux non ferreux, métaux légers, métaux durs, ainsi qu'les cermets et des matières non métalliques telles que le verre et les matières céramiques.

On décrira maintenant plus complètement l'invention à l'aide 15 de quelques exemples.

On connaît déjà des objets de parure en métal dur à base de carbure de tungstène, qui portent un revêtement en nitrure de titane ou carbonitrure de titane. Mais on a constaté que des microfissures apparaissent encore entre la matière de base et le revêtement quand l'épaisseur de celui-ci est de 5 microns seulement. 20

La cause de ce défaut tient sans doute à ce que les conditions prévues par la présente invention ne sont pas satisfaites. Mais on peut facilement éviter ce défaut en utilisant pour la pièce de base un métal dur à base de carbure de titane au lieu d'un métal dur à base de carbure de tungstène. Grâce à cette disposition, 25 on obtient non seulement une adaptation convenable des propriétés mécaniques de la pièce de base aux propriétés mécaniques des revêtements en carbonitrures de titane ou nitrure de titane, mais encore une bonne adhérence entre la pièce de base et le revêtement, ainsi qu'une bonne adaptation des coefficients de dilatation thermique.

Une autre méthode pour déposer des revêtements décoratifs en carbonitrure de titane ou nitrure de titane sur des pièces de base en un métal dur, consiste à prévoir une pièce de base en un métal dur à base de carbure de tungstène, mais en prévoyant également une couche intermédiaire qui réalise mieux la transition des propriétés mécaniques vers le revêtement et satisfait mieux aux autres conditions. On peut obtenir ce résultat en déposant d'abord sur la pièce de base une couche de carbure de titane de 2 35 microns d'épaisseur, puis sur celle-ci une couche de carbonitrure 40

de titane de 6 microns d'épaisseur qui est plus rich en carbone sur le côté de la pièce de base et plus riche en azote sur la face supérieure.

Le dépôt de couches intermédiaires a donné également de bons résultats dans les cas où l'on doit déposer des revêtements en matière dure sur de l'acier. Par exemple, sur une pièce de base en acier X8Cr17, on a déposé une couche intermédiaire de fer et carbure de titane de 10 microns d'épaisseur, dans laquelle la teneur en carbure de titane augmentait de 0 à 100%, puis une couche supérieure de 5 microns d'épaisseur en nitrure de titane. La couche intermédiaire assure non seulement une bonne adhérence mais aussi une bonne adaptation entre les propriétés mécaniques de la pièce de base et celles de la couche supérieure.

Pour déposer les couches, on peut utiliser des procédés déjà connus, par exemple le dépôt à partir de la phase gazeuse, la pulvérisation cathodique, les jets de plasma, etc, ainsi que des procédés électrochimiques.

On trouvera d'autres particularités de la présente invention dans les exemples suivants.

20 Premier exemple.

On doit recouvrir de nitrure de titane des boîtiers de montres en métal dur contenant du carbure de titane.

On effectue le dépôt avec un mélange de $TiCl_4$, H_2 et N_2 à 800° C. Au bout de 60 minutes, on obtient un revêtement brillant et lisse de nitrure de titane de 5 microns d'épaisseur, qui est exempt de microfissures et a une bonne adhérence sur la matière de base. Par polissage avec Al_2O_3 de 1 micron de grosseur, on obtient une surface lisse et très brillante.

Deuxième exemple.

30 On doit recouvrir de nitrure de titane des boutons de manchettes en métal dur cobalt contenant du carbure de tungstène.

On effectue le dépôt également par le procédé C V D, en opérant tout d'abord avec un mélange de $TiCl_4$, H_2 et CH_4 à 850° C, et l'on obtient un revêtement de carbure de titane. Au bout de 10 minutes, on ajoute une certaine dose de N_2 au mélange gazeux. Pendant 15 minutes, la proportion de CH_4 diminue continuellement, après quoi on continue le dépôt encore pendant 20 minutes sans méthane. Les boutons de manchettes portent alors un revêtement de 9 microns d'épaisseur, constitué par une couche de carbure de titane de 1 micron immédiatement sur la matière de base, puis une

couche de carbonitrures de titane de 3 microns d'épaisseur, qui se transforme progressivement en une couche de nitride de titane de 5 microns d'épaisseur. Le carbonitrure de titane contient une forte proportion de carbone sur le côté de la pièce de base, et 5 une faible proportion de carbone sur le côté du nitride de titane. Par polissage avec Al_2O_3 , on obtient un revêtement de nitride de titane jaune et très brillant, qui est exempt de microfissures grâce à sa constitution en plusieurs couches.

Troisième exemple.

10 On doit appliquer un revêtement jaune de nitride de titane sur une bague en acier X8Cr17.

On effectue le dépôt à partir de la phase gazeuse à 850° C avec un mélange gazeux constitué par FeCl_3 , TiCl_4 , CH_4 et H_2 , en commençant avec une forte concentration de FeCl_3 et une faible 15 concentration de TiCl_4 et CH_4 . Pendant 20 minutes, la proportion de TiCl_4 et CH_4 dans le mélange gazeux augmente progressivement, tandis que celle de FeCl_3 tombe jusqu'à zéro. Ensuite, on continue le dépôt pendant encore 30 minutes avec un mélange gazeux de TiCl_4 , N_2 et H_2 .

20 La bague ainsi recouverte porte entre la matière de base et couche supérieure une couche intermédiaire en fer et carbure de titane d'environ 10 microns d'épaisseur. Cette couche intermédiaire est constituée de façon telle que la teneur en fer diminue continuellement vers l'extérieur, tandis que la teneur en carbure 25 de titane augmente. Au-dessus se trouve une couche jaune de nitride de titane de 5 microns d'épaisseur, qui a une bonne adhérence sur la couche intermédiaire et est exempte de microfissures. Par polissage avec Al_2O_3 , on obtient une surface lisse et très brillante.

30 Quatrième exemple.

On doit appliquer un revêtement rouge-violet en carbonitrure de titane sur une épingle de cravate en acier X210Cr12.

L'épingle de cravate est tout d'abord nickelée électrolytiquement, et reçoit ainsi une couche de nickel d'environ 2 microns 35 d'épaisseur. Ensuite, le revêtement en carbonitrure de titane est déposé à 800° C à partir de la phase gazeuse, avec un mélange gazeux de TiCl_4 , H_2 , N_2 et C_2H_4 . Au bout de 45 minutes on obtient un revêtement brillant de carbonitrure de titane de 5 microns d'épaisseur, auquel on donne un brillant très vif par un bref 40 décapage anodique.

Cinquième exemple.

Des billes d'acier doivent recevoir un revêtement en carbure de tantale qui résiste bien aux éraflures, pour être utilisées pour des parures, par exemple des colliers.

5 L'application se fait dans une couche d'écoulement, par séparation à partir de la phase gazeuse, avec un mélange gazeux de $\text{Ni}(\text{CO})_4$, CO et argon, à une température de 400° C. Au bout de 5 minutes, on ajoute une certaine dose de $\text{Mo}(\text{CO})_6$, et le $\text{Ni}(\text{CO})_4$ se trouve totalement réduit. Ensuite, on porte la température à 10 860° C dans une atmosphère d'hydrogène, et l'on continue le dépôt encore pendant 20 minutes avec un mélange gazeux de TaCl_5 , C_2H_4 et H_2 . Par polissage avec une suspension aqueuse d'oxyde d'aluminium à l'intérieur d'un tambour rotatif, on obtient des billes jaune-pâle qui sont très brillantes.

15 Sixième exemple.

Des billes pour colliers, qui sont en un verre faiblement alcalin, doivent recevoir un revêtement en matière dure ayant un brillant métallique gris.

On effectue le dépôt dans une couche d'écoulement à partir 20 de la phase gazeuse. À 740° C, on introduit dans la couche d'écoulement un mélange gazeux constitué par de l'argon et du méthyltriméthoxysilane. Au bout de 15 minutes, on ajoute du trichlorméthylsilane CH_4 et H_2 et, en 10 minutes, on réduit jusqu'à zéro la teneur en méthyltriméthoxysilane. Ensuite, on poursuit le dépôt 25 encore pendant 20 minutes.

Les billes de verre ainsi recouvertes portent un revêtement de SiO_2 d'environ 1 micron d'épaisseur, qui adhère bien sur la matière de base et qui se transforme dans l'espace en une couche intermédiaire d'environ 3 microns. Cette couche intermédiaire 30 contient une forte teneur d'oxygène sur le côté SiO_2 , et une forte teneur de carbone sur le côté SiC . La couche supérieure de SiC , d'environ 5 microns d'épaisseur, reçoit un brillant très vif par polissage avec B_4C et Al_2O_3 .

Septième exemple.

35 On doit appliquer un revêtement violet en carbonitrure de niobium sur des billes d'alumine qui, grâce à leur légèreté, doivent être employées pour des boucles d'oreilles.

Le dépôt se fait dans un lit d'écoulement à 950° C, par le procédé C V D, avec un mélange constitué par NbCl_5 , H_2 et CH_4 . 40 Au bout de 15 minutes, on ajoute de l'azote et l'on poursuit

encor le dépôt pendant les 30 minutes suivantes. Les billes portent une couch de NbC d 2 microns d'épaisseur au contact de l'alumine t un couche de carbonitrure d niobium de 5 microns d'épaisseur sur la première couche. Par polissage dans un tambour rotatif qui contient une suspension acqueuse d' Al_2O_3 , on obtient des billes très brillantes violet-clair.

Huitième exemple.

Un bracelet en tungstène doit recevoir un revêtement dur en nitride de titane qui a un aspect analogue à l'or.

Le dépôt se fait à 900° C à partir de la phase gazeuse, au moyen d'un mélange gazeux de WF_6 , H_2 et C_2H_4 . Au bout de 15 minutes, on ajoute TiCl_4 à ce mélange gazeux, et l'on réduit la quantité de WF_6 à zéro en 25 minutes. Ensuite, on poursuit encore 1 dépôt pendant 30 minutes avec un mélange gazeux de TiCl_4 , H_2 et N_2 .

Le bracelet ainsi recouvert porte au contact de la matière de base une couche de carbure de tungstène d'environ 1 micron d'épaisseur, qui se transforme dans l'espace en une couche intermédiaire de 3 microns d'épaisseur, contenant aussi bien du carbure de tungstène que du carbure de titane, et dans laquelle la teneur en carbure de tungstène diminue vers l'extérieur. Par polissage avec d l'alumine, on obtient un bracelet très brillant qui équivaut à un bracelet en or par la couleur et par le poids spécifique, mais qui résiste parfaitement aux éraflures.

Neuvième exemple.

Une chaînette en métal dur contenant du cobalt et du carbure de tungstène doit recevoir une couche noire de matière dure en LaN.

Le dépôt se fait à 860° C à partir de la phase gazeuse; tout d'abord, pendant 15 minutes, il se fait un mélange gazeux constitué par TiCl_4 , H_2 et CH_4 . Pendant les 15 minutes suivantes, on ajoute M_2 , et l'on réduit de moitié la proportion de CH_4 . Ensuite, à la même température et pendant 30 minutes, à l'aide d'un mélange gazeux de LaCl_3 , N_2 et H_2 , on dépose la couche supérieure de LaN. La chaînette ainsi recouverte porte trois couches de matières dures : une couche de carbure de titane de 2 microns d'épaisseur directement sur la matière de base, puis une couche de carbonitrure de titane de 4 microns d'épaisseur sur la précédente. Cette dernière couche contient une forte proportion de carbone sur le côté carbure de titane et une forte proportion d'azote sur le côté LaN. La couche noire de LaN, qui est la couche supérieure, a une épaisseur de 4 microns et peut être rendue très brillante par polissage avec de l'alumine.

REVENDICATIONS

- 1) Objet de parure portant des revêtements décoratifs caractérisé en ce qu'il est constitué par une pièce de base en métal dur, par exemple acier à faible et forte teneur d'alliage, font, métaux légers, ainsi que des céramiques et matières non métalliques telles le verre et les matières céramiques et par une ou plusieurs couches de revêtements qui peuvent être des carbures, nitrures, borures, siliciures et oxydes des éléments des groupes III à VI ainsi que leurs mélanges et leurs cristaux mixtes.
- 10 2) Objet de parure conforme à la revendication 1, caractérisé en ce que le revêtement contient des carbures et (ou bien) nitrures et (ou bien) carbonitrures et (ou bien) borures de titane, zirconium, hafnium, vanadium, niobium, tantale, tungstène, lanthane, cérium et gadolinium.
- 15 3) Objet de parure conforme aux revendications 1 et 2, caractérisé en ce que le revêtement comprend plusieurs couches de matières différemment colorées.
- 4) Objet de parure conforme aux revendications 1, 2, et 3, caractérisé en ce que le revêtement contient jusqu'à 50% d'additions métalliques en volume, en plus des matières dures.
- 20 5) Objet de parure conforme à l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que l'on prévoit entre la pièce de base et le revêtement des couches intermédiaires en métaux et matières dures, dans lesquelles la teneur en matière dure croît vers l'extérieur.
- 25 6) Objet de parure conforme aux revendications 4 et 5, caractérisé en ce que les additions métalliques dans les couches supérieures et (ou bien) les couches intermédiaires sont le cuivre, nickel, fer, cobalt, titane, chrome, molybdène et tungstène, employés isolément ou groupés.
- 30 7) Objet de parure conforme à l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que, lorsque l'acier est la matière de la pièce de base, les additions métalliques dans les couches intermédiaires sont le fer et (ou bien) nickel et (ou bien) cobalt et (ou bien) chrome et (ou bien) molybdène.
- 35 8) Objet de parure conforme à l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que l'épaisseur de la couche supérieure est de 1 à 40 microns, et que l'épaisseur totale des couches intermédiaires éventuelles est en plus de 1 à 50 microns.
- 40 9) Objet de parure conforme aux revendications 1 et 2, caractérisé

- 9) Objet de parure conforme aux revendications 1 et 2, caractérisé en ce qu'une pièce de base en métal dur contenant du carbure de titane est combinée avec un revêtement en carbonitrure de titane ou nitrure de titane.
- 5 10) Objet de parure conforme aux revendications 1 et 2, caractérisé en ce que, avec une pièce de base en métal dur à base de carbure de tungstène et une couche supérieure en carbonitrure de titane ou nitrure de titane, on prévoit une couche intermédiaire en carbure de titane.